

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-151639

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)6月11日

C 08 L 3/00
B 29 C 55/02
C 08 J 5/18
C 08 L 29/04
// B 29 K 29:00
B 29 L 7:00
C 08 L 29:02

LAV

6770-4J

CEP

7446-4F

LGS

7310-4F

6904-4J

4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリビニルアルコール・デンブン系フィルム

⑰ 特 願 昭63-307225

⑱ 出 願 昭63(1988)12月5日

⑲ 発 明 者 丸 橋 基 一 滋賀県草津市上笠町50-50

⑲ 発 明 者 床 並 浩 兵庫県伊丹市昆陽字佐藤前22-1

⑲ 出 願 人 日本合成化学工業株式 大阪府大阪市北区野崎町9番6号
会社

明 細 書

1. 発明の名称

ポリビニルアルコール・デンブン系フィルム

2. 特許請求の範囲

1. ケン化度93モル%以上のポリビニルアルコール及びデンブン類を含んでなり、かつ少なくとも1軸方向へ延伸されてなるポリビニルアルコール・デンブン系フィルム。
2. デンブン類が加工デンブンである請求範囲1記載のフィルム。
3. 延伸倍率1.2倍以上に1軸延伸されてなる請求範囲1及び2記載のフィルム。
4. ポリビニルアルコール/デンブン類の配合割合が重量基準で75/25~1/99である請求範囲1記載のフィルム。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は耐水性に優れ、かつ機械的な作用あるいは土壤中の微生物等によって容易に崩壊ないしは分解し得るポリビニルアルコール・デンブン系のフィルムを提供する。

[従来の技術]

ポリビニルアルコールとデンブン類とからなる組成物は接着剤、繊維用糊剤、フィルムやシート等の成型品の分野等で多用されている。従来かかる用途においてはポリビニルアルコール及びデンブン類の水に可溶性という性質を利用するものが多く、例えば繊維用糊剤では経糸サイズ後に糊抜きを行ったり、フィルム等では防漏膜の如く水洗便所へ廃棄することを可能にしたりする点にその特色を生かしているのである。

ところが、植物の輸送・移植に際して根を保護するための「根の保護用フィルム」、田畑の地表を覆って日光を遮断することによって雑草の繁殖を防止するための「雑草除去用フィルム(マルチフィルム)」、刈り取り後の圃や麦束を結束するための「結束用テープ」等の用途に前記のポリビニルアルコール・デンブン系フィルムを使用する場合、耐水性の不足が逆に欠点となって、その用

途広大に制約を与えているのである。

該組成物フィルムは土壤中の微生物によって分解されるという報告もなされていることからすると、前記の様な農業用資材として該フィルムが使用可能となれば、公害問題もおこらず極めて産業上有用であると言わざるを得ない。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、ポリビニルアルコール・デンプン系フィルムを農業用資材等の如く耐水性の必要な分野で使用する場合、該フィルムの表面にビニリデンクロライド系の重合体液をコートしたり、ポリエチレン等のフィルムをラミネートする等、疎水性の樹脂で耐水性を付与することが余儀なくされているのである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等はかかる問題を解決するため鋭意検討を行った結果、ケン化度93モル%以上のポリビニルアルコールとデンプン類とを含んでなり、かつ少なくとも1軸方向に延伸されてなるポリビニルアルコール・デンプン系フィルムが目的に合致し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

もののみに限定されるものではなく、酢酸ビニルと他の共重合可能なモノマーとの共重合体ケン化物、あるいはこれらのアセタール化物等の変性ポリビニルアルコールも用いられる得る。

デンプン類としては以下のものが例示される。

(1) 生デンプン：トウモロコシデンプン、馬鈴薯デンプン、甘藷デンプン、コムギデンプン、キャサバデンプン、サゴデンプン、タピオカデンプン、モロコシデンプン、コメデンプン、マメデンプン、クズデンプン、ワラビデンプン、ハスデンプン、ヒシデンプン等

(2) 化工デンプン

(イ) 物理的変性デンプン： α -デンプン、分別アミロース、湿熱処理デンプン等

(ロ) 酵素変性デンプン：デキストリン（加水分解、酵素分解）、アミロース等

(ハ) 化学分解変性デンプン：酸処理デンプン、酸化デンプン（次亜塩素酸酸化デンプン）、ジアルデヒドデンプン等

(ニ) 化学変性デンプン誘導体：

i) エステル化デンプン（酢酸エステル化デンプン、

本発明では特定のケン化度のポリビニルアルコールを用いること、及びフィルムを少なくとも1軸方向に延伸しておくという簡単な操作で、耐水性が向上し更に用途に応じて分解性や崩壊性が容易にコントロール出来るフィルムを提供するのである。

例えば、農業用資材等として用いる場合において、雨水や地下水等によってフィルム物性が何ら損なわれることがなく、フィルム機能を長期にわたって維持出来る一方、一定期間が経過したのちは自然に崩壊するか、トラクター等の機械的操作によって容易に崩壊されると共に、且つ土壤中の微生物によっても分解が進行するので、そのまま田畑に放置しても公害問題を起こすことがないのである。

本発明のフィルムの構成成分を更に詳しく説明する。

ポリビニルアルコールはケン化度が93モル%以上、好ましくは95モル%以上でなければならない。93モル%以下のものでは耐水性が劣る。

重合度は900～10000好ましくは1000～6000程度が適当である。

ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルをケン化した

コハク酸エステル化デンプン、硝酸エステル化デンプン、リン酸エステル化デンプン、尿素リン酸エステル化デンプン、キサントゲン酸エステル化デンプン、アセト酢酸エステル化デンプン等)

ii) エーテル化デンプン（アリルエーテル化デンプン、メチルエーテル化デンプン、カルボキシメチルエーテル化デンプン、カルボキシエチルエーテル化デンプン、ヒドロキシエチルエーテル化デンプン、ヒドロキシプロピルエーテル化デンプン等）

iii) カチオン化デンプン（（デンプンと2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物）（3級アミン型）、（デンプンと2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物）（4級アンモニウム塩型）等）

iv) 架橋デンプン（ホルムアルデヒド架橋デンプン、エピクロルヒドリン架橋デンプン、リン酸架橋デンプン、アクロレイン架橋デンプン等）

本発明においてはかかるデンプン類のみ限定されるも

のではない。

かかるデンプン類の中でも耐水性を高度に付与し得るものとしては物理的変性デンプン、酵素変性デンプン、化学分解変性デンプン、及び化学変性デンプン誘導体等の化工デンプンが好適に使用される。なかんずく化工デンプンの中でも化学変性デンプン誘導体が有利に使用される。

ポリビニルアルコールとデンプン類との配合割合は特に制限はなく任意の割合での使用が可能であるが、耐水性、分解性や崩壊性のバランスの点で、ポリビニルアルコール/デンプン類の重量比率が75/25～1/99好ましくは70/30～5/95、特に好ましくは70/30～10/90の範囲が望ましい。

上記組成物には必要に応じてグリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリエチレングリコール等の可塑剤、シリカ、炭酸カルシウム、クレー等の無機微粉末、あるいは着色剤、界面活性剤、酸化防止剤、耐水化剤、酵素、肥料、農薬、殺菌剤等の通常成型品に添加される助剤が添加される。又適宜、他の水溶性樹脂等

も配合され得る。

フィルムを調整するに当たっては押出法、インフレーション法等の熔融成型法や流涎法のいずれも実施可能である。通常は流涎法でフィルムが製造される。

該方法で製膜するには公知の回転ドラム方式、エンドレスベルト方式がいずれも採用し得る。

ポリビニルアルコール、デンプン類は通常濃度が10～40%程度の水溶液として流涎に供される。原料水溶液の温度は60～95℃程度に保って流涎するのが普通であり、次いでフィルムは60～100℃程度の温度で乾燥される。熔融成型の場合はポリビニルアルコールとデンプン類との組成物を150～250℃で熔融する。

本発明では上記で得られるフィルムを少なくとも1軸方向に延伸することが必須条件である。延伸は通常乾燥と同時に、又は乾燥に引き続いて実施され、その時のフィルムの含水率は延伸倍率に応じて調整される。

延伸操作も任意の方法、例えばロール延伸、テンター延伸のいずれの方法も採用可能である。

延伸倍率は少なくとも1軸方向に1.2倍以上好ましくは1.2～6倍程度が必要で延伸不十分の場合は耐水性

が付与出来ない。2軸延伸の場合、タテ方向に1.2～3倍、ヨコ方向に1.2～3倍程度が実用的である。

2軸延伸の場合、同時2軸延伸、逐次2軸延伸が可能である。

延伸終了後のフィルムは常法に従って熱処理、調湿等の後処理を行う。熱処理は温度130～250℃程度で数10秒ないし数分間、緊張下にフィルムを保つのが適当である。その後、通常フィルムの寸法安定性改善のため適度の調湿操作が実施される。

かくして得られた延伸フィルムはそのまま実用に供し得るが、必要であればアセタール処理、疎水性樹脂のコーティングやラミネート等の任意の後処理も可能である。

本発明のフィルムはその厚みに特に制限はなく、10～80μ程度のものが主流であるが必ずしもこれのみならず、100～200μ程度のいわゆるシートをも含むものである。勿論かかるフィルムやシートを加工したテープ、容器等も含まれる。

本発明のフィルムは先に述べた様な根の保護用フィルム、雑草除去フィルム、結束テープあるいは種子播種用

フィルム等の農業、資材として有用であるばかりでなく、食品や繊維の包装用フィルム、袋、容器等の用途にも使用され得る。

〔作 用〕

本発明のポリビニルアルコール・デンプン類よりなる延伸フィルムは、延伸操作によって若しく耐水性が向上する。

〔実施例〕

次に実例を挙げて本発明のフィルムを更に具体的に説明する。

実施例1～9、対照例1～2

表に示す如き条件でポリビニルアルコール・デンプン系延伸フィルムを製造した。結果を表に示す。

フィルム製造法

50～60℃のホットプレート上にポリエチレンテレフタレートフィルムを密着させ、この上から原液水溶液(10%濃度)をアプリケーターにて塗布し、90℃で5分間乾燥して厚み50μのフィルムを得る。

このフィルムをポリエチレンテレフタレートフィルムより剥離した後、含水率10%の条件下、160℃の雰囲気

気下で1軸延伸した。更にその温度で1分間熱処理して40 μ のフィルムを得る。(2軸延伸を行う場合も1軸延伸後、同一条件で行った。)

尚、フィルムの物性の評価は次の通りである。

常態強度：試料を20℃で65%RHに調整した後オートグラフにて破壊強度を測定(引張速度40mm/分、試料長20mm)

水中膨潤倍率：試料を20℃の水に5分浸漬し、タテ、ヨコ長さの原試料に対する膨潤倍率を求めた。

湿潤強度：試料を20℃の水に5分浸漬したのち、常態強度と同一の測定を行った。

フィルムの外観：A=目視で崩壊が確認される。

B=フィルムの形状は維持しているが、簡単に崩壊する。

尚、崩壊テストはスガ試験機(株)製のサンシャインウェザーメーターを用い、50℃、水スプレー 12分、光照射 48分の繰り返しで110サイクル行った。

[効 果]

本発明の延伸フィルムは耐水性、崩壊性、分解性のいずれにも優れており、特に農業用資材として有用である。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

		フ イ ル ム の 構 成						フ イ ル ム の 物 性				
		ポリビニルアルコール		デ ン プ ン		延伸倍率		常態強度 (kg/cm ²)	水中膨潤 倍率(倍)	湿潤強度 (kg/cm ²)	崩壊テスト後のフィルム	
		重合度	ケン化度(%)	種 類	使用量(PVA/177)	タテ	ヨコ				外観	常態強度(kg/cm ²)
実 施 例	1	1700	99	尿素リン酸エステル化デ ンブ N Y L G A M A r 85 (松谷化学工業製)	30/70	1.5	—	430	1.1>	300	A	0
	2	1000	98	酢酸エステル化デンプン K O F I L M 80 (王子ナショナル製)	40/60	2.0	—	390	1.1>	320	A	0
	3	1500	99	酸化デンプン 日食MS-3800 (日本食品化工製)	50/50	1.4	—	360	1.1>	230	A	20
	4	2000	99	コーンスターチ	40/60	1.5	—	410	1.1>	160	A~B	40
	5	4000	97	ヒドロキシアルキルエー テル化デンプン バイオ スターチ(日産化学製)	10/90	1.3	—	210	1.1>	150	A	0
	6	1700	95	カチオン化デンプン エキセルA-2 (日産化 学製)	30/70	1.7	—	410	1.3	100	A	0
	7	500	98	実施例1と同一	70/30	3.0	—	330	1.1>	180	A~B	10
	8	1700	99	実施例2と同一	50/50	1.3	1.3	400	1.1>	280	A	0
	9	2000	98	実施例6と同一	60/40	2.0	1.5	430	1.1>	270	A	0
対 照 例	1	1700	88	実施例1と同一	30/70	1.5	—	350	4	0	直ちに溶解	
	2	1700	99	実施例1と同一	30/70	0	—	360	2	10	A	0